

排ガス中の N_2O の採取方法と保存中における N_2O の生成について

秋山 薫 岩崎好陽 辰市祐久

要 旨

固定発生源からの N_2O の測定のための排ガスの採取容器と容器の保存中における N_2O の生成に関して検討し、また都市ごみ焼却施設からの N_2O の排出実態について調査した。その結果、採取容器としては、4、5日程度の保存期間であるならば、簡易で持ち運びに便利なバッグ類でも妥当性が認められた。この保存期間中における N_2O の生成は、 NO 及び SO_2 の濃度にもよるが、水分が過飽和の場合は8時間から1日程度で終了した。その生成量は、 NO 及び SO_2 濃度が高くなれば、また水分が増えれば増加した。したがって、排ガスを容器に採取する前に予め SO_2 と水分を除去することが求められる。この N_2O 生成は、 NO 及び SO_2 濃度が数ppm以下の低濃度の場合も認められた。次に、都市ごみ焼却施設からの排ガス中に含まれる N_2O 濃度は概ね20ppm以下であるが、 NO_x 濃度とも酸素濃度とも関係は認められなかった。後者による希釈効果も現れないことから、都市ごみ焼却施設の一部で行われている低酸素運転は、 N_2O 対策としても期待される。

1 はじめに

大気中に含まれる亜酸化窒素（以下、 N_2O という。）は、地球規模の環境問題への関心の高まりの中で、成層圏におけるオゾン層破壊及び対流圏においては温暖化の原因物質として注目されている。この環境大気中における濃度は近年増加傾向にあることが指摘されている¹⁾。その増加分の多くは人為起源によると考えられ、その一部は固定発生源に由来するものと予想されている²⁾。

ここでは、この固定発生源から排出する N_2O の測定のための、排ガスの採取容器とMuzioらが指摘した、排ガス採取容器の保存中における N_2O の生成について若干の検討を加え、2、3の知見を得たので報告する。また、現在のところ測定例の少ない都市ごみ焼却施設から排出する N_2O の実態についても調査したので報告する⁴⁾。

2 実験

(1) 容器の保存性について

排ガス採取用容器としては、微量ガスの保存容器として優れていると言われる、片側にバルブだけを持つステンレスびん、また片側にコックを持ち、一方の側にシリ

ンジでのガス採取が可能なゴム製の栓を有する、軽くて持ち運びに便利なガラスびんとプラスチックびん、そして簡易で取り扱いやすいテドラーバッグ、ポリエステルバッグ及びアルミナイズポリエステルバッグの6種類を選び、それぞれに100～170ppmの N_2O を充てんして、一定時間経過後の残存率を調べた。

(2) 保存中における N_2O の生成について

保存容器として特に優れている訳ではないが、比較的安価であり、条件設定等取り扱いが簡単なことから、ここでは、容量が1ℓから5ℓのテドラーバッグを用いた。この袋に一酸化窒素（以下、 NO という。）、二酸化いおう（以下、 SO_2 という。）及び空気を詰めて所定の濃度とし、実験室内に数日から1週間前後放置後に分析して、各条件下における N_2O の生成量を求めた。

(3) 都市ごみ焼却施設からの排ガスの採取方法

調査対象施設は、中規模の都市ごみ焼却炉を有する、2施設である。

排ガスの採取は、排気ダクトに付設したフランジより試料採取管を挿入して行った。排ガスは洗気びん（一つ目には1N-水酸化ナトリウム溶液を入れ、二つ目には

シリカゲルを充てん)を通してSO₂と水分を除去後にポリエステルバッグに採取した。このバッグを研究室内に持ち帰り、概ね数日以内に分析に供した。

(4) 分析方法

分析はガスクロマトグラフ (ECD) 法にて行った。分析条件は表の通りである。

試料ガスはシリンジでガスクロに直接注入したが、低濃度の場合には濃縮して導入した。この場合、液体酸素で試料を濃縮する前に、アスカライトと過塩素酸マグネシウムを充てんしたU字管を置いて、炭酸ガスと水分を除いた。

この分析における変動係数は、10回の繰り返し分析結果によれば、シリンジで試料ガスを直接注入した場合が5%で、濃縮して導入した場合が6%であった。

表 分析条件

ガスクロ	YANACO-G1800
検出器	ECD ³ Ni 10mCi
充てん剤	Porapak-Q 80~100mesh
カラム	Glass 4mm (I.D.)×2m
温度	Column 50°C Detector 340°C
キャリアーガス	N ₂ 25ml/min

3 結果及び考察

(1) 容器の保存性について

容器の保存日数とN₂Oの残存率との関係を図1に示した。ステンレスびんは、N₂Oの保存容器としては極めて良好な容器であり、保存日数が200日近く経過してもN₂O濃度の減少はわずかであった。この実験に供した、ステンレスびんよりも安価で、軽くて持ち運びに便利なガラスびんとプラスチックびんは、両者とも保存後数日経過ただけでもN₂O濃度は1割程度も低下し、N₂Oの保存容器としては適さないことが認められた。これらの容器でのN₂O濃度の半減する日数は、ガラスびんが24~28日で、プラスチックびんが13~20日であった。簡易な容器としての袋類は、保存日数が100日程度でN₂O濃度は半減するが、4、5日の範囲では濃度低下は比較的少なく、固定発生源等で採取した排ガスを研究室内に持ち帰ってから分析に供する容器としては概ね妥当なものと考えられる。なお、本実験での袋類への試験ガスの充

てん量は、固定発生源等における実条件を勘案して、内容量の7割程度とした。

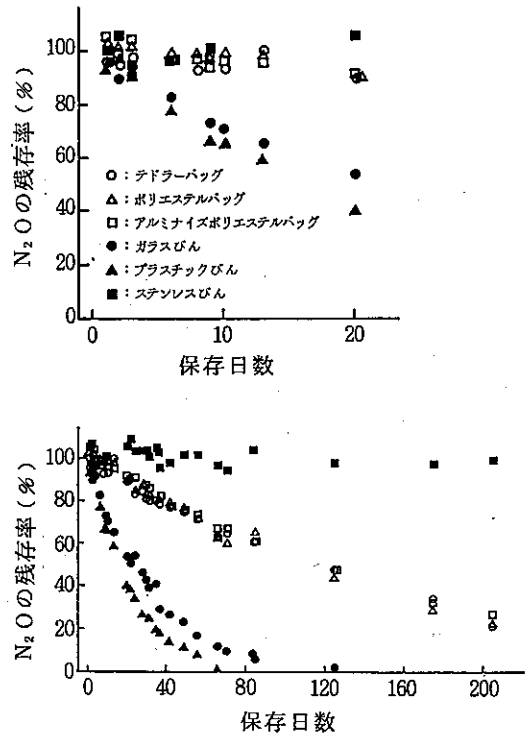
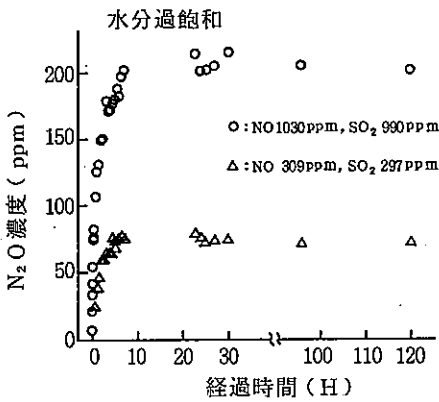
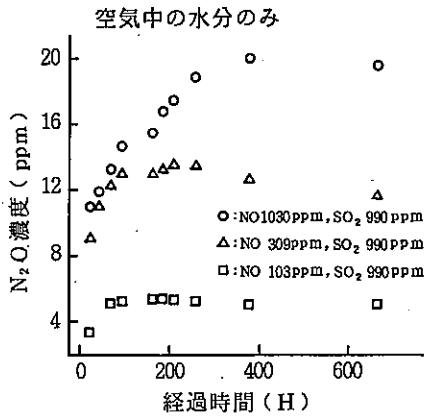


図1 容器の保存日数とN₂Oの残存率

(2) 保存中におけるN₂Oの生成について

ア N₂Oの生成量と経過時間

空気中の水分のみの場合と水分を添加した場合に分けて、保存中におけるN₂Oの生成量と経過時間との関係を図2に示した。空気中の水分が過飽和の場合、添加したNOとSO₂がこの程度の濃度であれば、それらの濃度とはほとんど関係なく、8時間から1日で生成したN₂Oの濃度は一定となるが、NOとSO₂の設定濃度が低くなると、N₂O濃度が一定となるのには更に長時間を要することが認められた。空気中の水分のみの場合には生成したN₂Oの濃度が一定となるのに数日から2週間以上も要した。本実験によれば、図2から明かなように添加したNO濃度に対してSO₂濃度が少なくなると、N₂O濃度が一定となるのに長時間を要することが認められた。このことから容器の保存中におけるN₂Oの生成にはSO₂が関与していることが確認される。



が300ppm以下の値ではNO濃度が高くなってもN₂Oの生成量は増加せず、前記のことが確認される。ところで、N₂Oの生成量は空気中の水分のみの場合と水分が過飽和の場合とでは著しく異なり、後者は前者の2倍弱から10倍以上となった。このことから水分はN₂Oの生成にとって不可欠であることが予想される。この両者におけるN₂Oの生成量の差は、NO及びSO₂濃度が高くなれば高くなるほど著しかった。なお、SO₂を添加しない場合には空気中の水分量にかかわらず、NO濃度が1000ppmに達してもN₂Oの生成はほとんど認められず、このことからN₂Oの生成反応におけるSO₂の役割が確認される。したがって、容器に排ガスを採取するにあたって、予めSO₂と水分を取り除く既往の報告は^{5,6)}妥当なものと考えられる。

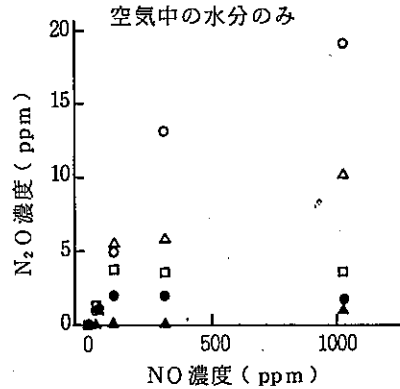


図2 保存容器中におけるN₂Oの生成量と経過時間

イ NO及びSO₂濃度とN₂Oの生成量

NO及びSO₂濃度とN₂Oの生成量との関係は図3～5に示した。図3はSO₂濃度を一定にしてNO濃度を変化させた場合のN₂Oの生成量を、図4はこれとは逆に、NO濃度を一定にしてSO₂濃度を変化させた場合のN₂Oの生成量を、そして図5はNO及びSO₂濃度の低濃度域でのN₂Oの生成量を示してある。

図3によれば、空気中の水分のみの場合、設定SO₂濃度が300ppm以上ならばNO濃度が1000ppmまで上昇するに従って、N₂Oの生成量は増加する傾向にあるが、SO₂濃度が100ppm以下の場合にはNO濃度が高くなってもN₂Oの生成量は増えないことが確認された。これらのことは、N₂Oの生成にはNOばかりでなく、SO₂が深く関与していることをうかがわせる。空気中の水分が過飽和の場合にも同様の傾向が認められ、設定SO₂濃度

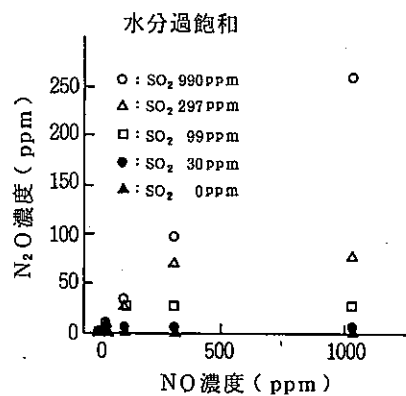


図3 NO濃度とN₂Oの生成量

次に、NO濃度を一定にしてSO₂濃度を変化させた図4によれば、NO濃度が1000あるいは300ppmの場合には

SO₂濃度が高くなればN₂Oの生成量は概ね増加する傾向にあるが、それ以下のNO濃度ではSO₂濃度が高くなってもN₂Oの生成量は増加せず、ある濃度で一定となる傾向であった。また、NOを添加しない場合にはSO₂の濃度いかにかわらずN₂Oの生成は認められず、保存容器中で生成してくるN₂Oは容器中のNOが変化するものと考えられる。

このように、N₂Oの生成には、NO、SO₂、水分及びここでは触れていない酸素が必要なことが推定された。ここで、図3及び4のN₂Oの濃度がNOあるいはSO₂濃度にかかわらず一定となる範囲から、N₂Oの生成量を両者それぞれのモル比で求めると、それはNOの1/4～1/3弱で、SO₂の約1/4であった。

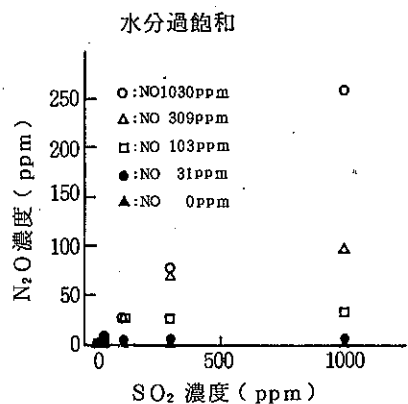
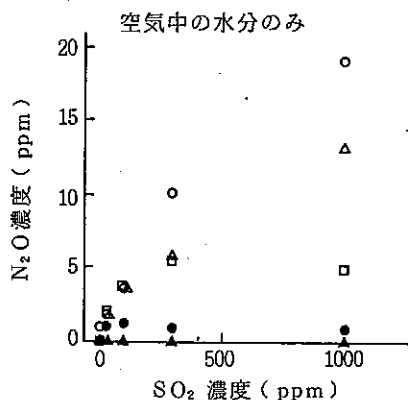


図4 SO₂濃度とN₂Oの生成量

NOとSO₂の低濃度域を含めた図5によれば、N₂Oは、NOとSO₂の設定濃度が数ppm以下の低濃度の場合にも生成して来ることが確認された。また、この図から、NOとSO₂の設定濃度が10ppm以下の例では水分が過飽

和の場合の方が、空気中の水分のみの場合よりもN₂Oの生成量が少ないという結果となった。これは、空気中の水分のみの場合にはNOとSO₂に対するN₂Oの生成比が、設定NOとSO₂濃度の1 ppmから1000ppmの範囲で1/50～1/20と余り変わらないのに反し、水分が過飽和の例では、設定NOとSO₂濃度が100ppm以上の場合にはNOとSO₂に対するN₂Oの生成比は約1/4と高い値を示すが、NOとSO₂濃度が低くなるとN₂Oの生成比は漸次低下し、NOとSO₂濃度が3 ppmになると1/70以下にまで達することによる。このことは、N₂O生成反応の一部は液層で行われることをうかがわせるのかも知れない。

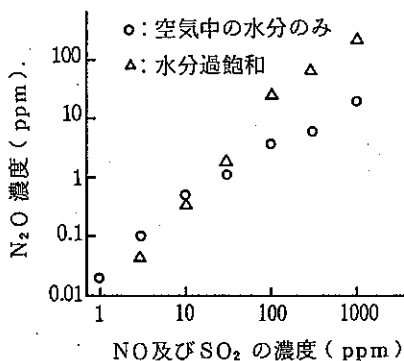


図5 NO及びSO₂の濃度とN₂Oの生成量

ウ 都市ごみ焼却施設からのN₂Oの排出実態

A施設及びB施設の都市ごみ焼却炉排ガス中のN₂O濃度の手分析値を、NO_x及び酸素濃度との関係で図6～9に示した。これによれば、排ガス中のN₂O濃度はA施

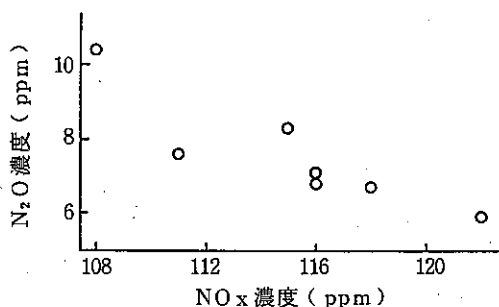


図6 A施設におけるNO_x濃度とN₂O濃度との関係

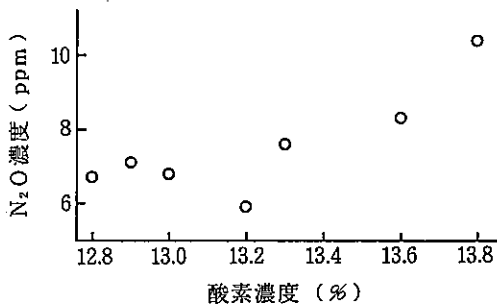


図7 A施設における酸素濃度とN₂O濃度との関係

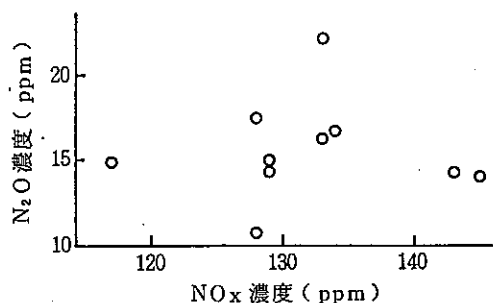


図8 B施設におけるNO_x濃度とN₂O濃度との関係

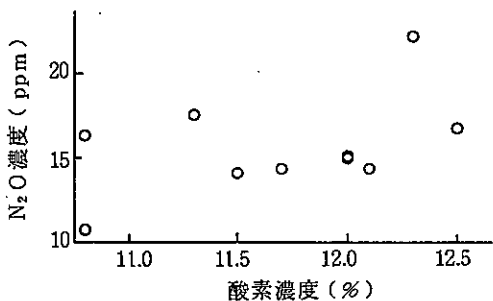


図9 B施設における酸素濃度とN₂O濃度との関係

設では概ね10ppmか、それ以下の濃度であり、B施設では10~20ppm前後の値となった。この値は既往の報告と良く一致している。ところで、NO_x及び酸素濃度とN₂O濃度との関係については、A施設において連続測定法(赤外線吸収法)でN₂Oを測定し、図10、11に示した。図は、約4日間の1時間平均値と比較している。この図10によれば、排ガス中のN₂O濃度はNO_x濃度が90ppm

から130ppmまで変化しても概ね10ppm弱で推移しており、NO_x濃度と特異な関係は認められなかった。次に、酸素濃度との関係を求めた図11によれば、N₂O濃度は酸素濃度が12%から15%まで変化してもほとんど変わらず、酸素濃度との関連も認められなかった。また、酸素濃度が15%前後のところ、N₂O濃度が40ppmに達する例も見られ、NO_xが酸素濃度の増加に伴う空气の希釈効果によって減少する図12とは対照的であった。このことは、都市ごみ焼却施設からのN₂Oの発生量を抑制する手段として、NO_x対策として一部の施設で既に実施されている低酸素運転が有効である可能性が指摘される。一方、N₂Oの生成量は空气比が低くなるとNO_xの場合とは逆に増加するという報告もあるが、灯油に窒素源としてピリジンを添加して行った燃焼実験では、酸素濃度が10%を切ると、窒素の含有率によっては急激にN₂Oが生成して来るけれども、10%以上であれば酸素濃度の低下に伴うN₂Oの増加は認められなかった⁸⁾。したがって、酸素濃度が10%程度までの低酸素運転は、都市ごみ焼却施設でのN₂O対策として期待が持たれる。

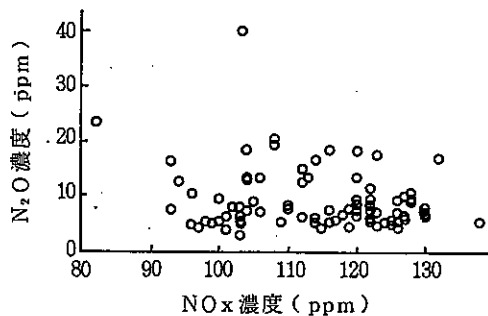


図10 A施設におけるNO_x濃度とN₂O濃度との関係(連続測定値の1時間平均値)

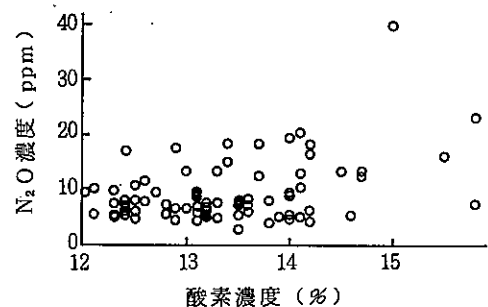


図11 A施設における酸素濃度とN₂O濃度との関係(連続測定値の1時間平均値)

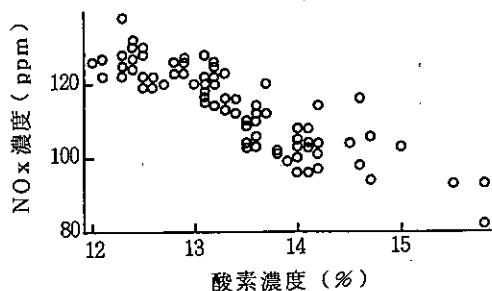


図12 A施設における酸素濃度とNOx濃度との関係
(連続測定値の1時間平均値)

4 まとめ

N₂Oの測定のための、固定発生源からの排ガスの採取容器としてはステンレスびんが優れているが、4、5日間程度の保存期間であれば、テドラーバッグなどの、軽くて持ち運びに便利な、簡易の袋類も概ね妥当な容器と考えられる。

容器の保存中におけるN₂Oの生成は、NO及びSO₂の濃度にもよるが、水分が過飽和の場合は8時間から1日ではほぼ終了した。しかし、空気中の水分のみの場合には2日から2週間以上を要した。この生成量は、NO及びSO₂濃度が高くなれば増加した。また、水分が増えれば増加した。このことから、N₂Oの生成反応には、NO、SO₂、水分及び酸素が必要と考えられる。したがって、排ガスを容器に採取するにあたっては予めSO₂と水分を除去することが求められる。この実験でのN₂Oの生成比は、最大でNOの1/4～1/3弱で、

SO₂の約1/4であった。また、このN₂Oの生成は、NO及びSO₂濃度が数ppm以下の低濃度でも認められた。

都市ごみ焼却施設から排出されるN₂Oの濃度は、2施設とも概ね20ppm以下であった。N₂Oの濃度は、NOx濃度とも酸素濃度とも関係は認められず、後者による希釈効果も確認されなかった。このことから、現在都市ごみ焼却施設におけるNOx対策として一部の施設で行われている低酸素運転は、N₂O対策としても期待される。

参考文献

- 1) R.A.Rasmussen et al.: Atmospheric Trace Gases: Trends and Distributions Over the Last Decade, Science, 232, p.1623 (1986).
- 2) 秋本肇: 微量温室効果ガスの濃度変化とその原因, 科学, 59, p.574 (1989).
- 3) L.J.Muzio et al.: Errors in Grab Sample Measurements of N₂O from Combustion Sources, JAPCA, 39, p.287 (1989).
- 4) 岩崎好陽ら: 固定発生源から排出されるN₂Oに関する検討, 東京都環境科学研究所年報1990, p.25.
- 5) 岩崎好陽ら: 自動車から排出されるN₂O測定結果, 第31回大気汚染学会講演要旨集, p.483 (1990).
- 6) 平木隆年ら: 固定発生源でのN₂Oサンプリング法, 第31回大気汚染学会講演要旨集, p.501 (1990).
- 7) 鈴木善三ら: 循環流動層燃焼におけるN₂O生成, 化学工学会第55年会講演要旨集, B206 (1990).
- 8) 岩崎好陽ら: 燃焼に伴うN₂O発生に関する検討, 第32回大気汚染学会講演要旨集, p.324 (1991).